

# Zeitschrift

für

## Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

---

Heft 10.

15. Mai 1904.

7. Band.

---

### Über den Nachweis von Butterverfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe.

Von

Dr. M. Siegfeld.

Mitteilung aus dem Milchwirtschaftlichen Institut Hameln.

Die unverseifbare Substanz der Fette ist seit geraumer Zeit Gegenstand der Forschung gewesen. Nachdem man erkannt hatte, daß der krystallisierbare unverseifbare Bestandteil der Tierfette, das Cholesterin, von dem der Pflanzenfette, dem Phytosterin, verschieden ist, hat man versucht, diese Verschiedenheit zum Nachweis von Pflanzenfetten in Tierfetten zu benutzen. Die darauf gegründeten Verfahren konnten sich anfänglich wenig Eingang in die Praxis verschaffen, weil die Methoden zur Abscheidung der unverseifbaren Substanz zu umständlich und die Eigenschaften der letzteren zu wenig erforscht waren. Daß es möglich wurde, die unverseifbare Substanz zum Nachweise von Pflanzenfetten in Tierfetten in der analytischen Praxis zu benutzen, ist in erster Linie den eingehenden Untersuchungen A. Bömer's<sup>1)</sup> zu verdanken. Die ältere Literatur ist von dem genannten Forscher so ausführlich angeführt, daß ich mich wohl mit diesem Hinweis begnügen kann. Bömer hat zunächst das Verfahren der Gewinnung der unverseifbaren Substanz in eine praktisch brauchbare Form gebracht, ferner die Eigenschaften, in erster Linie Krystallform und Schmelzpunkt des Cholesterins und einer Anzahl aus verschiedenen Fetten hergestellter Phytosterine für sich und in Gemischen studiert, und schließlich eine Anzahl von Estern der beiden Substanzen hergestellt und eingehend erforscht.

Zum Nachweise von Phytosterin neben Cholesterin beabsichtigte A. Bömer zuerst die Krystallform zu benutzen; er kam davon zurück, weil viele Fachgenossen weder mit krystallographischen Messungen genügend vertraut noch darauf eingerichtet sind und weil die Unterschiede nicht groß genug sind, um geringe Mengen Phytosterin neben viel Cholesterin nachzuweisen. Auch der Schmelzpunkt der Alkohole läßt sich dazu nicht gut verwenden, weil Phytosterin niedriger schmilzt als Cholesterin. Dagegen schmelzen einige Phytosterinester höher als die Cholesterinester der gleichen Säure, und durch eine Beimengung des Phytosterinesters wird der Schmelzpunkt des Cholesterinesters erhöht. Durch Esterifizieren und Bestimmung des Schmelzpunktes des Esters läßt sich also das Vorhandensein von Phytosterin neben Cholesterin nachweisen. Besonders geeignet dazu sind die Acetate. Der korrigierte Schmelzpunkt des Cholesterinacetats lag bei den Bömer'schen Versuchen nie über 115,3° C, der der Phytosterinacetate schwankte von 125—127°. Schon eine geringe Beimischung von Phyto-

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1898, 1, 21, 81 und 532; 1901, 4, 865 und 1070; 1902, 5, 1018.

sterinacetat gibt sich durch eine Erhöhung des Schmelzpunktes zu erkennen. Das Vorhandensein von Phytosterinacetat will A. Bömer erst bei einem Schmelzpunkt von  $117^{\circ}$  C als sicher bewiesen angesehen wissen, eine weitgehende Vorsicht, der man jedoch die Anerkennung nicht versagen kann.

Günstig für den Nachweis ist es, daß viele Pflanzenöle einen höheren Prozentsatz an Phytosterin enthalten als die tierischen Fette an Cholesterin und daß beim Umkrystallisieren von Gemischen das Phytosterinacetat eher auskrystallisiert als das Cholesterinacetat.

Die im hiesigen Institute ausgeführten Versuche, die nur bezweckten, die Brauchbarkeit der Phytosterinacetatprobe für den Nachweis von Butterverfälschungen festzustellen, lehnten sich eng an die grundlegenden Bömer'schen Arbeiten an. Es wurden zunächst einige Versuche über die Abscheidung der unverseifbaren Substanz, die A. Bömer Rohcholesterin bzw. Rohphytosterin nennt, angestellt. Die Bömer'sche Vorschrift — das ist nicht zu leugnen — ist ziemlich umständlich und infolge des hohen Ätherverbrauches kostspielig. Ich prüfte daher noch einige andere Verfahren, aber mit dem Ergebnisse, daß kein einziges dem Bömer'schen vorzuziehen oder auch nur gleichzustellen wäre.

Nach einer Vorschrift von Gawalowski<sup>1)</sup> wird die Seife durch Zusatz eines Erdalkalisalzes in eine unlösliche Erdalkaliseife übergeführt und diese extrahiert. Ich führte dieses Verfahren in der Weise aus, daß ich die nach Bömer's Vorschrift hergestellte Kaliseifenlösung mit der vierfachen Menge Wasser verdünnte, mit einem geringen Überschuß von Chlorcalcium, Chlorbaryum oder Zinksulfat versetzte, die ausgefällte Kalk-, Baryt- oder Zinkseife absaugte, trocknete und im Soxhlet'schen Apparat mit Äther auszog. Infolge der voluminösen Beschaffenheit der gefällten Seifen wird das Verfahren sehr umständlich und zeitraubend. Auch die Ausbeute ist nicht, wie man annehmen sollte, besser, sondern erheblich schlechter als nach dem Bömer'schen Verfahren. Bei einem mit Kokosöl angestellten Versuche betrug die Ausbeute an Rohphytosterin beim Extrahieren von Kalkseife 32,6 %, von Barytseife 70,7 und 76,1 % und von Zinkseife 32,6 % von der nach dem Bömer'schen Verfahren erhaltenen Menge.

Günstiger werden die Ergebnisse, wenn man nach Allen und v. Raumer<sup>2)</sup> die Alkaliseife zur Trockne eindampft und im Soxhlet'schen Apparat mit Äther extrahiert. Bei einem Versuch mit Baumwollsaatöl, bei welchem nach Zetsche's<sup>3)</sup> Vorschrift die Natronseife hergestellt wurde, betrug die Ausbeute an Rohphytosterin 104,1 % der nach Bömer's Verfahren erhaltenen Menge. Der Vorteil, den dieses Verfahren bietet, die Ätherersparnis und die geringe Mehrausbeute wird durch den Zeitverlust und die umständliche Arbeit reichlich aufgewogen.

Forster und Riechelmann<sup>3)</sup> kochen das Fett zweimal mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol aus, verdampfen den Alkohol und verseifen den Rückstand. Auch dieses Verfahren erspart Äther, ist aber viel umständlicher als das Bömer'sche Verfahren. Das Abdestillieren größerer Alkoholmengen erfordert viel Zeit und die Verseifung u. s. w.

<sup>1)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 330, vergl. A. Kirsten in dieser Zeitschrift 1902, 5, 844.

<sup>2)</sup> Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 4. Aufl. Berlin, Julius Springer 1903, S. 531.

<sup>3)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 3, 10; vergl. A. Bömer in dieser Zeitschrift 1898, 1, 37.

muß doch noch in derselben Weise erfolgen, wie nach A. Bömer. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ausbeuten schwankten bei Bömer's Versuchen bei zweimaligem Auskochen zwischen 26,8 und 50 0/0, bei fünfmaligem Auskochen zwischen 43,1 und 90,1 0/0, bei meinen Versuchen betrugen sie bei zweimaligem Auskochen bei Kokosfett 21,7, bei Palmin 23,5 0/0 der Ausbeute nach A. Bömer.

Ein nur wenig günstigeres Resultat wurde erhalten, wenn das Fett in der gleichen Menge Äther gelöst und mit Alkohol ausgefällt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand verseift wurde u. s. w. Bei einem Versuche mit Sesamöl erhielt ich hierbei 40,0 0/0 der Ausbeute nach A. Bömer, mit Kokosöl 65,2 0/0.

Der Hauptteil der Arbeit wurde daher nach dem Bömer'schen Verfahren ausgeführt. Nach diesem werden 50 g Fett am Rückflußkühler mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g Kalihydrat + 1 l Alkohol von 70° Tr.) verseift, die Flüssigkeit mit 200 ccm Wasser in einen Schütteltrichter gespült, einmal mit 500 ccm und zwei- bis dreimal mit 200—250 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, die geringe Menge Alkohol durch Einblasen von Luft entfernt, der Rückstand zur Entfernung etwaigen unverseiften Fettes abermals mit 10 ccm obiger Kalilauge verseift, mit 20 ccm Wasser verdünnt, einmal mit 80—100 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung dreimal mit 5—10 ccm Wasser gewaschen, filtriert und der Äther abdestilliert. Der meist strahlig krystallinische Rückstand wird durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol weiter gereinigt.

Da beim Aufbewahren alkoholischer Kalilauge leicht Zersetzungen eintreten, wurde hier eine maßanalytisch eingestellte Lösung vorrätig gehalten, die in 1 l 500 g Kalihydrat enthielt. Auf 100 g Fett wurden 80 ccm zugesetzt und 140 ccm Alkohol von 96 0/0. An Wasser war dann in der Regel etwas mehr erforderlich als A. Bömer vorschreibt, mit einem Zusatz von 500 ccm wurden im allgemeinen die besten Ergebnisse erzielt, bei reinen Pflanzenölen war verschiedentlich ein noch etwas größerer Zusatz nötig. Ich fand es praktisch, die ätherischen Auszüge zu vereinigen und vor dem Abdestillieren durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser von Alkohol und Seife zu befreien. Das immerhin etwas zeitraubende Verjagen des in den Ätherauszug mit übergegangenen Alkohols wird dadurch vermieden und der abdestillierte alkoholfreie und nur etwas wasserhaltige Äther kann ohne weiteres wieder verwendet werden.

Meine Arbeit erstreckte sich auf die Herstellung von Cholesterin und Cholesterinacetat aus verschiedenen Rohmaterialien, von Phytosterin und Phytosterinacetat aus verschiedenen Pflanzenölen und schließlich auf die Herstellung des Acetats aus Fettgemischen, um festzustellen, inwieweit die Bömer'sche Vorschrift für den Nachweis von Butterverfälschungen brauchbar ist. Soweit die Herstellung des reinen Cholesterins und Phytosterins in Frage kam, wurde ohne krystallographische Messungen die Krystallform unter dem Mikroskop beobachtet und der Schmelzpunkt der Alkohole und ihrer Acetate festgestellt. Bei der Untersuchung der Fettgemische wurde genau nach Bömer's Vorschrift das Rohcholesterin einmal zur Betrachtung der Krystallform umkrystallisiert, dann zur Trockne eingedampft, acetyliert, die Acetate durch Umkrystallisieren gereinigt und der Schmelzpunkt bestimmt. Die Krystallform läßt sich am besten erkennen, wenn nach dem Auskrystallisieren der Hauptmenge ein Tropfen der Mutterlauge auf den Objektträger gebracht und mit dem Deckgläschen bedeckt wird. Nach einigen Minuten beginnen sich dann kleine Krystalle auszuscheiden, die scharfe Begrenzungen und sehr häufig die einfachsten und daher cha-

rakteristischsten Formen zeigen. Die von A. Bömer in seiner ersten Abhandlung<sup>1)</sup> über Cholesterin und Phytosterin abgebildeten Formen wurden auch hier zum Teil für sich, zum Teil parallel verwachsen und verschiedenartig verzwilligt beobachtet, besonders charakteristisch für das Cholesterin ist die Form a, für das Phytosterin die Formen d und f. Dagegen wurden die teleskopartig aneinander gelagerten Nadeln<sup>2)</sup> in den Gemischen der Alkohole sehr selten beobachtet. Wohl aber krystallisierten die Acetate in der Regel in solchen Formen.

Die im folgenden angegebenen Schmelzpunkte sind sämtlich korrigierte Grade Celsius.

### I. Cholesterin.

1. Ein von der Firma E. Merck in Darmstadt als rein bezogenes Präparat war in weichen, schwach gelblichen Blättchen krystallisiert und schmolz zwischen 144,7 und 146,2°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren war es rein weiß und schmolz zwischen 147,5 und 148,5°. Das daraus hergestellte Acetat schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren bei 113,2—114,2°.

2. Cholesterin aus Gallensteinen. Ein mehrere Monate alter Gallenstein von brauner Farbe wurde fein gepulvert und mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, die Filtrate vereinigt und zur Trockne verdampft. Der braune übelriechende Rückstand wurde in Chloroform gelöst; es blieb eine schleimige, hellbraune Masse zurück. Das dunkelbraune Filtrat wurde zur Trockne verdampft und mehrere Male aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Das Cholesterin war schon nach dem zweiten Umkrystallisieren schneeweiß und zeigte unter dem Mikroskop die charakteristischen Blättchen.

Schmelzpunkt des Cholesterins nach der 4. Krystallisation 147,4—148,4°.

„ „ Acetats „ „ 4. „ 114,4—115,4°.

3. Cholesterin aus Schweineschmalz. Die Ausbeute an Rohcholesterin betrug 0,075 %.

Schmelzpunkt des Cholesterins nach der 4. Krystallisation 147,8—148,8°.

„ „ Acetats „ „ 4. „ 113,6—114,6°.

4. Cholesterin aus Tran. Die Ausbeute an Rohcholesterin betrug 0,825 %.

Schmelzpunkt des Cholesterins nach der 4. Krystallisation 148,2—149,2°.

„ „ Acetats „ „ 4. „ 114,3—115,3°.

5. Cholesterin aus Butterfett. Die Ausbeute an Rohcholesterin betrug bei zwei Proben a) 0,215 % und b) 0,325 %.

Schmelzp. des Cholesterins nach der 4. Krystallisat.	a	b
	147,3—148,3°	147,5—148,5°.
„ „ Acetats „ „ 4. „	113,8—114,8°	113,6—114,6°.

### II. Phytosterin.

Die Herstellung des reinen Phytosterins aus der unverseifbaren Substanz war mit wesentlich größeren Schwierigkeiten verbunden, weil die letztere stets eine mehr oder weniger große Menge Öl und außerdem noch andere krystallisierende Körper

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1898, 1, 42 und 44.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1898, 1, 48 u. 546.

enthielt. Sehr schwierig war es zuweilen, die Krystalle von dem sich gleichzeitig auscheidenden Öl zu befreien. Ich erreichte dies dadurch, daß ich aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisierte, nach dem Auskrystallisieren aufrührte und etwa  $\frac{1}{2}$  Minute stehen ließ. Der größte Teil der Krystalle setzte sich dann ab, während ein großer Teil des Öles in der Flüssigkeit schwebend blieb. Dies wurde ein- bis zweimal wiederholt. Nachdem 2—3 Krystallisationen in dieser Weise behandelt waren, war in der Regel die Mutterlauge klar und unter dem Mikroskop ließen sich keine Öltröpfchen mehr nachweisen. Die weitere Trennung und Reinigung der krystallisierenden Körper wurde dann in der üblichen Weise vorgenommen.

1. Phytosterin aus Rüböl. Der Ätherauszug war stark gelb gefärbt, das Rohphytosterin tiefbraun, halb strahlig krystallinisch, halb schmierig. Ausbeute an Rohphytosterin 0,545 %.

Schmelzpunkt des Phytosterins nach der 6. Krystallisation 140,4—141,4°.

„ „ Acetats „ „ 5. „ 135,5—136,5°.

Außerdem wurde noch ein krystallisierender Körper gefunden, der von dem Acetat durch fraktionierte Krystallisation getrennt wurde und nach der 13. Krystallisation bei 145,6—146,6° schmolz.

2. Phytosterin aus Baumwollsaatöl. Der ätherische Auszug war stark gefärbt, ebenso das strahlig-krystallinische Rohphytosterin. Die Ausbeute betrug 0,972 %.

Das Rohphytosterin wurde in der üblichen Weise aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Auflösen blieb eine schmutziggelbe, schmierige, an den Glaswandungen haftende Masse in ziemlicher Menge zurück, die in Alkohol gänzlich unlöslich war. Aus der ersten Mutterlauge schieden sich nach einigem Stehen Krystalle mit undeutlicher Begrenzung ab. Diese wurden für sich weiter gereinigt. Nach der dritten Krystallisation zeigten sich gut ausgebildete, etwas längliche an beiden Enden zugespitzte Täfelchen. Die Zuspitzung war viel stumpfer als beim Phytosterin, die Winkel deutlich ungleich.

Schmelzpunkt nach der 5. Krystallisation 92,7—93,7°.

Der Körper erwies sich als nicht acetylierbar. Nach der üblichen Behandlung mit Essigsäureanhydrid schieden sich beim Umkrystallisieren Blättchen der gleichen Form aus, deren Schmelzpunkt nach der 3. Krystallisation bei 92,6—93,6° lag.

Die erste Krystallisation der unverseifbaren Substanz war ohne deutliche Begrenzungen und stark mit Öl verunreinigt. Beim zweiten Umkrystallisieren schied sich zunächst ein in langen, derben, spröden Nadeln krystallisierender Körper aus, der nach neunmaligem Umkrystallisieren bei 121,8—122,8° schmolz. Auch dieser erwies sich als nicht acetylierbar. Nach der üblichen Behandlung mit Essigsäureanhydrid wurden wieder genau dieselben Krystalle erhalten, der Schmelzpunkt betrug nach der 2. Krystallisation 121,8—122,8°.

Erst aus den Mutterlauge dieses Körpers ließ sich das Phytosterin in gestreckten, weichen, biegsamen Blättchen mit der charakteristischen Zuspitzung gewinnen.

Schmelzpunkt des Phytosterins nach der 5. Krystallisation 138,8—139,8°.

„ „ Acetats „ „ 6. „ 131,5—132,5°.

3. Phytosterin aus Sesamöl. Der Ätherauszug war stark gelb gefärbt, das Rohphytosterin von orangegelber Farbe ohne scharf hervortretende krystallinische Struktur. Die Ausbeute betrug 1,054 %.

Die einmal umkrystallisierte Substanz wurde nach Bömer's Vorschrift mehrere Male mit kleinen Mengen Äther behandelt, um das Sesamin vom Phytosterin zu trennen. Ersteres krystallisierte in langen, derben, spröden Nadeln und schmolz nach der 3. Krystallisation bei 121—122°.

Schmelzpunkt des Phytosterins nach der 7. Krystallisation 138,2—139,2°.

„ „ Acetats „ „ 7. „ 130,0—131,0°.

Aus den zur Trockne verdampften Mutterlaugen des Acetats konnte durch Ausziehen mit niedrig siedendem Petroläther noch eine aus Alkohol in stark glänzenden, weichen, biegsamen Blättchen, deren Form ähnlich der des Phytosterins war, krystallisierende Substanz gewonnen werden, welche nach der 4. Krystallisation bei 118,1—119,1° schmolz. Der Rest der Mutterlaugen bildete eine schmierige, orange-gelbe Substanz, welche in geringer Menge in Petroläther aufgelöst, eine sehr starke Baudouin'sche Reaktion gab, also wahrscheinlich zum großen Teil aus dem sogenannten roten Öl bestand.

4. Phytosterin aus Kokosfett. Die Gewinnung des Phytosterins aus Kokosfett war bedeutend schwieriger als die aus den übrigen Ölen, weil die Ausbeute an Rohphytosterin viel geringer war und dieses neben großen Mengen von Öl nur sehr wenig krystallisierbare Substanz enthält. Dies gibt sich schon äußerlich zu erkennen. Während sonst das Rohphytosterin eine mehr oder weniger stark hervortretende krystallinische Struktur hat, ist das aus Kokosöl gewonnene von wachsartiger Beschaffenheit, ohne jede Spur eines krystallinischen Aussehens. Die Ausbeute betrug 0,184 0/o. Bis zu einem gewissen Grade konnte das Rohphytosterin durch Ausziehen mit niedrig siedendem Petroläther gereinigt werden, wobei der größte Teil des Öls ungelöst zurückblieb. Durch Auflösen in viel Alkohol und langsames Eindunstenlassen wurde das Phytosterin zum Krystallisieren gebracht; die auf diese Weise gewonnenen Krystalle konnten dann leicht durch Umkrystallisieren in gewöhnlicher Weise weiter gereinigt werden. Bei den ersten Krystallisationen waren undeutliche rundliche Begrenzungen vorherrschend. Die reine Substanz krystallisierte in verhältnismäßig großen, schön ausgebildeten, dünnen Tafeln. Vorherrschend war die Rhombenform und langgezogene parallel verwachsene Sechsecke.

Schmelzpunkt des Phytosterins nach der 7. Krystallisation 140,7—141,7°.

„ „ Acetats „ „ 7. „ 129,1—130,0°.

Das Acetat krystallisierte nicht in den sonst charakteristischen Nadeln, sondern ebenfalls in parallel verwachsenen, sechseckigen Blättchen, die anscheinend dieselbe Form haben wie die des Phytosterins.

5. Phytosterin aus Palmin. Unter Palmin versteht man das durch ein besonderes Reinigungsverfahren von seinem eigenartigen Geruch und Geschmack befreite Kokosfett, das in neuerer Zeit in großem Maßstabe als Speisefett verwendet wird.

Die Ausbeute an Rohphytosterin betrug 0,170 0/o.

Die Reinigung ging besser von statten als bei dem aus gewöhnlichem Kokosfett hergestellten Rohphytosterin. Die Krystallform des Phytosterins und des Acetats waren die oben beschriebenen.

Schmelzpunkt des Phytosterins nach der 6. Krystallisation 140,8—141,8°.

„ „ Acetats „ „ 7. „ 128,3—129,3°.

### III. Fettgemische.

Die Butterverfälschungen, bei welchen Pflanzenfette in Frage kommen, werden so gut wie ausschließlich entweder durch Zusatz von Margarine oder von Palmin vorgenommen. Margarine wird, soweit mir bekannt ist, stets unter Zusatz von Pflanzenölen hergestellt. Die Art und Menge derselben richtet sich nach der Qualität und der gewünschten Konsistenz; nach A. Bömer's Angaben werden im Sommer zwischen 15 und 30%, im Winter zwischen 25 und 40% zugesetzt. In Deutschland hergestellte Margarine muß auf Grund der Bundesratsverordnung vom 4. Juli 1897 10% Sesamöl enthalten.

Mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe muß also der Nachweis der Margarine in Butterfett möglich sein.

#### Margarine I.

Von der reinen Margarine und den Gemischen wurden je 100 g angewendet.

a) Reine Margarine: Ausbeute 0,226 g.

Unter dem Mikroskop: Kleine zu Büscheln vereinigte Nadeln und größere Krystalle, sechseckige Blättchen mit den für Phytosterin charakteristischen Begrenzungen.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 5. Krystallisation 130,4—131,4°.

b) Mischungen mit Butterfett, enthaltend

1. 30% Margarine: Ausbeute 0,286 g.

Unter dem Mikroskop: Vorwiegend Cholesterinkrystalle, daneben kleine Drusen, wie sie für Phytosterin charakteristisch sind.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 7. Krystallisation 124,0—125,0°.

2. 20% Margarine: Ausbeute 0,261 g.

Unter dem Mikroskop: Wie bei 1.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 6. Krystallisation 121,5—122,5°.

3. 10% Margarine: Ausbeute 0,245 g.

Unter dem Mikroskop: Nur Cholesterinkrystalle.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 6. Krystallisation 116,2—117,2°.

#### Margarine II.

Von der reinen Margarine und Gemischen angewendet: 50 g.

a) Reine Margarine: Ausbeute 0,124 g.

Unter dem Mikroskop: Phytosterinkrystalle.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 5. Krystallisation 128,2—129,2°.

b) Mischungen mit Butterfett, enthaltend:

1. 30% Margarine: Ausbeute 0,180 g.

Unter dem Mikroskop: Teleskopartig aneinander gelagerte Nadeln.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 5. Krystallisation 122,0—123,0°.

2. 20% Margarine: Ausbeute 0,153 g.

Unter dem Mikroskop: Vorwiegend Cholesterinkrystalle.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 5. Krystallisation 121,0—122,0°.

3. 10% Margarine.

Unter dem Mikroskop: Nur Cholesterinkrystalle.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 6. Krystallisation 118,0—119,0°.

## Butterfett mit 1 % Sesamöl.

Angewendet 100 g. Ausbeute 0,325 g.

Unter dem Mikroskop: Nur Cholesterinkrystalle.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 5. Krystallisation 116,3—117,3°.

## Gemische von Butterfett mit Palmin.

Seitdem es gelungen ist, dem Kokosfett seinen eigenartigen Geschmack zu nehmen, wird es seiner Billigkeit wegen nicht nur als Speisefett, sondern auch vielfach als Fälschungsmittel verwendet. Es besitzt eine Eigenschaft, die es zur Butterfälschung besonders geeignet erscheinen läßt, nämlich einen hohen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren. Es unterscheidet sich jedoch dadurch von dem Butterfett, daß der Hauptanteil der flüchtigen Fettsäuren in Wasser unlöslich ist. Die Reichert-Meißl'sche Zahl beträgt 6—8, die Sättigungsziffer für die aus 5 g unter den gleichen Bedingungen, wie sie zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl vorgeschrieben sind, abdestillierten flüchtigen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren 16—18.

Die Reinigung des aus den Gemischen von Butterfett mit Palmin hergestellten Phytosterinacetats ging wesentlich leichter von statten, als es nach den Schwierigkeiten, die sich der Darstellung aus reinem Palmin entgegenstellten, anzunehmen war. Augenscheinlich erleichterte das günstigere Verhältnis, in dem die krystallisierbare Substanz zu der öligen stand, die Krystallisation wesentlich.

a) Angewendet 100 g der Mischungen von Butterfett mit Palmin, enthaltend:

1. 30 % Palmin: Ausbeute 0,300 g.

Unter dem Mikroskop: Neben Cholesterin viel für das Phytosterin aus Palmin charakteristische Platten mit rundlicher Begrenzung.

Acetat: Unter dem Mikroskop viel für das Phytosterinacetat aus Palmin charakteristische parallel verwachsene, sechseckige Blättchen.

Schmelzpunkt nach der 7. Krystallisation 124,2—125,2°.

2. 20 % Palmin: Ausbeute 0,295 g.

Unter dem Mikroskop: Vorwiegend Cholesterinkrystalle, wenige große Phytosterinblättchen.

Acetat: Unter dem Mikroskop vereinzelte für das Phytosterinacetat aus Palmin charakteristische Rhomben.

Schmelzpunkt nach der 7. Krystallisation 118,5—119,5°.

3. 10 % Palmin: Ausbeute 0,275 g.

Unter dem Mikroskop: Nur Cholesterin.

Acetat: Unter dem Mikroskop vereinzelte Rhomben.

Schmelzpunkt nach der 6. Krystallisation 116,0—117,0°.

b) Angewendet 50 g der Mischungen von Butterfett mit Palmin, enthaltend:

1. 30 % Palmin: Ausbeute 0,145 g.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 5. Krystallisation 120,2—121,2°.

2. 20 % Palmin: Ausbeute 0,145 g.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 7. Krystallisation 118,4—119,4°.

3. 10 % Palmin: Ausbeute 0,150 g.

Schmelzpunkt des Acetats nach der 6. Krystallisation 116,0—117,0°.

Die mikroskopischen Befunde waren dieselben wie bei a.



Wie man sieht, ist der Nachweis der beiden am häufigsten vorkommenden Verfälschungen schon bei Zusatz von 10% des Fremdfettes und bei Anwendung von 50 g Substanz möglich. Die Kardinalprobe ist die Prüfung eines 1% Sesamöl enthaltenden Butterfettes. In einem von A. Bömer ausgeführten Versuche lag der höchste Schmelzpunkt des aus diesem Gemische hergestellten Phytosterinacetats bei 117,4, hier bei 117,3°. Wenn Margarine kein anderes Pflanzenöl enthielte, als die vorgeschriebenen 10% Sesamöl, so wäre ein Zusatz von 10% Margarine zur Butter noch immer nachweisbar. Da nun aber Margarine stets noch andere Pflanzenfette enthält, so ist der Nachweis dementsprechend leichter und sicherer zu führen.

Auch ein Zusatz von 10% Palmin kann bei Anwendung von 50 g Substanz sicher nachgewiesen werden.

Vielleicht würden sich mit dieser Methode auch noch geringere Zusätze nachweisen lassen; für die Praxis hat das jedoch keine Bedeutung, da Verfälschungen mit geringeren Mengen als 10% als nicht lohnend kaum vorkommen dürften.

Was nun die Bedeutung der Phytosterinacetatprobe für die Nahrungsmittelkontrolle anbelangt, so stellt sie zweifellos die bei weitem wertvollste Bereicherung unserer analytischen Methoden in der letzten Zeit dar. Es ist endlich ein Verfahren, bei welchem man festen Boden unter den Füßen hat und sich nicht unüberwindlichen Schwierigkeiten gegenüber sieht, die ihre Ursache in der schwankenden Zusammensetzung des Butterfettes haben.

Ebenso wie alle übrigen tierischen Fette ist nach den bisher vorliegenden — in der Hauptsache von A. Bömer und seinen Mitarbeitern herrührenden Arbeiten — das Butterfett stets nur cholesterin-, niemals phytosterinhaltig. Wenn also Phytosterin nachgewiesen werden kann, so ist auch das Vorhandensein von Pflanzenfetten erwiesen, wenn nur Cholesterin vorhanden ist, ihre Abwesenheit. In der großen Mehrzahl der bisher zweifelhaften Fälle wird man also jetzt nach der einen oder anderen Richtung ein sicheres Urteil abgeben können. Daß eine Verfälschung der Butter mit reinen Tierfetten nicht mit Hilfe dieser Methode nachgewiesen werden kann, ist selbstverständlich.

Nun läßt sich nicht leugnen, daß die Methode etwas kostspielig und auch ziemlich zeitraubend ist und daß sie einige Übung erfordert. Das letztere ist aber bei allen feinen analytischen Methoden der Fall, und die ersten beiden Punkte kommen den Vorteilen gegenüber kaum in Frage. Wenn man sich in das Umkrystallisieren so geringer Mengen etwas eingearbeitet hat und Apparate von passender Größe benutzt, geht die Arbeit ohne jede Schwierigkeit von statten. Zum Umkrystallisieren verwendete ich mit Vorteil kleine über der Lampe geblasene Bechergläschen von 5 bis 20 cm Inhalt, zum Absaugen der Krystalle Schleicher und Schüll'sche gehärtete Filter, die fast gar nicht fasern. Was die anzuwendenden Mengen anbetrifft, so wird man sich in vielen Fällen nach dem zur Verfügung stehenden Material richten müssen. 100 g halte ich für die zweckmäßigste Menge, bei einiger Übung genügen aber schon 50 g reichlich.

---